

مقایسه روش‌های تهیه هیدروژل بر پایه کیتوسان به طریق حرارتی و تابشی و بررسی تاثیر هیدروژل‌های تهیه شده بر خواص رئولوژی گل حفاری

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۹/۳۰

پژوهش‌نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۸
صفحه ۱۸-۳، ۱۳۹۰

یوسف تمثیلیان^{*}، احمد رضانی سعادت‌آبادی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، گروه پلیمر

Tamsilian@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نحوه ساخت هیدروژل کیتوسان-N ایزوپروپیل اکریل آمید به دو روش حرارتی و تابشی مورد بررسی قرار گرفته است. با مطالعه خواص این هیدروژل مشخص گردید که نمونه‌های حاصل از پرتودهی نسبت به حرارتی دارای نسبت تورم و بازدهی بالاتری هستند. سپس اثر افزودن هیدروژل ساخته شده به سیال حفاری بررسی گردید و مشخص شد که چگونه می‌توان خواص رئولوژی گل حفاری را با کمک هیدروژل ارتقاء بخشید. کمیت‌های رئولوژی مهم سیال حفاری مانند گرانیوی ظاهری، گرانیوی موثر، گرانیوی پلاستیکی، نقطه واروی و همچنین نمودارهای تنش- کرنش بعد از افزودن هیدروژل اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان می‌دهد در صورتی که افزایش زیاد خواص رئولوژی گل حفاری مدنظر باشد، استفاده از غلظت‌های بالای هیدروژل مناسب‌تر است، ولی برای افزایش کم خواص رئولوژی گل، پلیمرهای خطی انتخاب مناسب‌تری به نظر می‌رسد. از طرفی مشخص شد که خواص رئولوژی بر اهمیت هیدروژل تهیه شده به روش تابشی بیشتر از نمونه حرارتی می‌باشد. در ضمن مشاهده گردید که نسبت تورم هیدروژل رابطه مستقیمی با افزایش خواص رئولوژی گل

حفاری دارد و نمونه‌هایی که دارای نسبت تورم بالاتری باشند، خواص سیال حفاری را بیشتر افزایش می‌دهند. بنابراین افزایش میزان تابش و مقدار مونومر در نمونه‌های به دست آمده از پرتو گاما و افزایش مقدار مونومر و کاهش شبکه‌ساز در نمونه‌های حرارتی باعث بهبود عملکرد هیدروژل در گل حفاری می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل، N-ایزوپروپیل اکریل آمید، کیتوسان، روش‌های تابشی و حرارتی، خواص رئولوژی گل حفاری

مقدمه

هیدروژل‌ها پلیمرهای شبکه‌ای سه بعدی هستند که با قرار گرفتن در حلال بدون حل شدن، مقداری از آن را جذب خود کرده و متورم می‌شوند [۱]. هیدروژل‌های ابرجاذب، پلیمرهایی به شدت آب دوست هستند که قادرند چندین برابر وزن خود آب جذب نمایند و حتی تحت فشار آن را نگه دارند [۲]. گروه‌های آب دوستی که در این ساختارها موجودند و باعث جذب آب و تورم هیدروژل‌ها می‌شوند، ممکن است آنیونی، کاتیونی و یا خنثی باشند [۳].

پیرامون آنها جهت کنترل بهتر فرایند را به نحو مطلوبی ایفا نماید [۴].

در ایران نیز پژوهش‌هایی در زمینه کاربرد پلیمرها در سیال حفاری توسط خراط و همکاران [۵] انجام شده است. در تحقیقات ایشان مشخص شد که افزودن پلیمر باعث افزایش گرانروی، نقطه واروی و قدرت ژله‌ای سیستم گل می‌گردد. همچنین کاهش هرزروی سیال و افزایش ضخامت لایه اندود نیز مشاهده گردید.

در سال ۲۰۰۱ بررسی اجمالی صورت گرفته بر روی پلیمرهای مورد استفاده در صنعت نفت از جمله پلیمرهای سلولزی، صمغ گوار، صمغ زنتان، نشاسته پلی اکریلات و پلی اکریل آمیدها نشان داد که پلیمرهای سلولزی در نرخ‌های تششی برشی بالاتر، دارای گرانروی بیشتری هستند، اما در نرخ‌های پایین‌تر به‌طور چشمگیری گرانروی آنها کاهش می‌یابد. به‌علاوه گرانروی همه پلیمرهای مذکور بر اثر افزایش دما، کاهش می‌یابد [۶]. با توجه به توضیحات فوق، وظایف شناخته شده افزودنی‌های گل حفاری به‌طور کامل در جدول ۱ ارائه شده است.

لین و بوکلز به کمک همکارانشان به بررسی نحوه ساخت نوع لایه اندود شده برای سه پلیمر نشاسته، Polyanionic Cellulose (PAC) و HT-Polymer (پلیمر سولفات‌ه مقاوم در دماهای بالا) پرداختند براساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که خواصی نظیر پایداری دیواره چاه، تمیز کردن چاه، سرعت حفاری و آسیب به سازه‌ها با استفاده از افزودنی‌های پلیمری بهبود می‌یابند [۶، ۷].

در تهیه هیدروژل‌ها هدف این است که یک ساختار شبکه‌ای سه بعدی با قابلیت تورم ایجاد شود. متداول‌ترین روش برای این منظور، استفاده از مونومرهای وینیلی آب دوست به همراه یک شبکه‌ساز مناسب می‌باشد. مشتقات اکریلیک اسید و اکریل آمید مونومرهای مناسب برای این روش محسوب می‌شوند. برای شبکه‌ای شدن معمولاً از یک آغازگر مناسب به همراه یک شبکه‌ساز دو یا چند عاملی استفاده می‌گردد. از شبکه‌سازهای معمول می‌توان به متیل بیس آکریل آمید، اتیلن گلیکول و دی متاکریلات اشاره کرد که هیدروژل، معمولاً از دو روش پلیمریزاسیون محلولی و تعلیقی تهیه می‌شود [۳].

سیال حفاری به مجموعه ترکیباتی گفته می‌شود که جهت کندن و انتقال مواد حاصل از حفاری از انتهای چاه به سطح زمین مورد استفاده می‌گیرد [۴]. در ابتدا وظیفه سیالات حفاری فقط انتقال مواد حاصل از حفاری از انتهای چاه به سطح زمین بود، ولی با توسعه صنعت نفت، ترکیب و وظیفه سیالات حفاری پیچیده‌تر و سنگین‌تر شد. در حال حاضر انتظار می‌رود سیال حفاری بتواند وظایفی چون تمیز کردن انتهای چاه و لوله‌های حفاری، روان کردن منطقه و لوله‌های حفاری، کنترل فشارهای زیرزمینی، اندود کردن دیواره چاه و جلوگیری از ریزش آن، معلق نگه‌داشتن کنده‌ها و مواد وزن افزای گل به هنگام خاموشی پمپ، ترخیص شن و کنده‌های حفاری روی الک جداری، انتقال توان هیدرولیک پمپ‌ها به مته حفاری، به حداقل رساندن ضایعات وارد بر جداره چاه و ارائه حداکثر اطلاعات

جدول ۱- وظایف افزودنی‌های گل حفاری [۱]

مشخصات اصلی	وظیفه
وزن مولکولی بالا	گرانروی
وزن مولکولی بالا و ساختمان شاخه‌ای زیاد	خواص گرانروی و ژله‌ای
وزن مولکولی بالا و نوع غیر یونی یا به شدت آنیون استخلاف شده	گرانروی در محلول نمکی
وزن مولکولی کم، دارای بار منفی	گسستگی در ذرات گل
وزن مولکولی بالا و گروه‌های باردار برای جذب روی سطح ذرات رسی	به هم پیوستگی ذرات گل
تشکیل ذرات کلئیدی از طریق عمل پل بستن با ذرات جامد	کاهش هرزروی آب
وجود گروه‌های آب‌دوست و غیر آب‌دوست	فعال کننده سطحی

ابرجاذب بر پایه کیتوسان در گل حفاری پرداخته‌ایم و تفاوت هیدروژل‌های تهیه شده به روش حرارتی و تابشی و تأثیر آنها بر خواص رئولوژی سیال حفاری به صورت کامل مطالعه می‌گردد. به بیان واضح‌تر می‌توان گفت که در پژوهش حاضر مزایا و معایب هر یک از روش‌های تهیه هیدروژل مورد کاربرد در گل حفاری با اجرای روش‌های تهیه نوع جدیدی از هیدروژل ابرجاذب در مقیاس آزمایشگاهی و همچنین بررسی تجربی تأثیر آنها در کاربرد گل حفاری مورد بررسی و تحلیل واقع می‌شوند.

مواد آزمایشگاهی و روش‌های تهیه

در این پژوهش، مواد اولیه از جمله مونومر N-ایزوپروپیل آکریل آمید، کیتوسان، فرمالدئید و متیل بیس آکریل آمید از شرکت مرک آلمان تهیه شد. اسید استیک به عنوان حلال مواد اولیه و محیط واکنش بود. از ۲۵ cc استیک اسید ۵٪ برای حل کردن کیتوسان و N-ایزوپروپیل آکریل آمید استفاده شد. متانول برای خالص‌سازی پلیمر تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. برای شروع پلیمریزاسیون از یک آغازگر رادیکالی به نام پتاسیم پرسولفات (KPS) در محلول استفاده شده است. شبکه‌ساز نیز در این واکنش‌ها فرمالدئید و متیل بیس آکریل آمید بود. خواص فیزیکی کیتوسان و N-ایزوپروپیل آکریل آمید استفاده شده در این پژوهش در جدول ۲ آورده شده است. از آنجایی که اکسیژن به عنوان عامل بازدارنده در بازدهی پیوند خوردن نقش ایفا می‌نماید، در این پژوهش از گاز نیتروژن با درصد خلوص بالا جهت خارج نمودن اکسیژن از سیستم واکنش استفاده گردید.

در کار دیگری تأثیرات شیب، سرعت چرخش و سرعت صعود ذرات موجود در گل حاوی محلول آبی کربوکسیل سدیم سلولز و بنتونایت^۱ بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که در غلظت‌های بالای خوراک حفاری، افت فشار هیدرودینامیکی جریان مخلوط نسبت به اصطکاک ناشی از تأثیر حضور مواد پلیمری افزایش می‌یابد [۸]. جهت بررسی تأثیرات مفید پلیمرها در گل حفاری و بهبود خواص آنها می‌توان به تأثیرات بیوپلیمر زانتان مورد استفاده در مخازنی با ضریب عبوردهی بالا از قبیل چاه‌های افقی اشاره کرد. به طوری که به کمک آن می‌توان سمیت گل پایه روغنی را کاهش داده و کاربرد آن را براساس قوانین زیست محیطی تنظیم نمود [۹].

در سال ۲۰۱۱ به منظور بررسی عوامل هندسی و اتصالات عرضی پلیمر بر روی خواص گل حفاری مورد کاربرد در چاه‌های نفتی، مطالعاتی بر روی تأثیر افزودن میکرو ذرات پلی استایرنی شاخه‌ای در گل حفاری حاوی صمغ زانتان انجام گرفت. در این پژوهش مشخص گردید که مقدار صمغ زانتان در دمای ۱۰۰ °C در محیط حاوی میکرو ذرات یاد شده کاهش می‌یابد. به صورتی که مقدار پلیمر با افزایش دما به آرامی افزایش و زمان چرخش گل با توجه به کاهش قطر دهانه توسط کلوخه شدن پلی استایرن کاهش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت که نقش پلی استایرن در مقیاس میکرو به عنوان عامل کاهش دهنده غلظت پلیمر بسیار مفید است [۱۰].

با توجه به پیشینه کارهای انجام شده، بیشتر پژوهش‌ها در زمینه نقش پلیمرها در گل حفاری صورت گرفته است. ما در این تحقیق به بررسی نقش جدید هیدروژل

جدول ۲- خواص فیزیکی کیتوسان و N-ایزوپروپیل آکریل آمید مورد استفاده در آزمایشات

کیتوسان			
درجه استل زدایی: ۸۵٪	درصد خلوص: ۸۷٪	پروتئین: کمتر از ۱٪	خاکستر: کمتر از ۱٪
مونومر ایزوپروپیل آکریل آمید			
درصد خلوص: ۹۷٪	نقطه ذوب: ۶۰ °C	نقطه جوش: ۹۰ °C	

نمونه که مانع از خلوص بالا می‌گردند، از سیستم استخراج با حلال از نوع Soxhlet extractor استفاده گردید. در این قسمت، حلال استخراج کننده متانول و مدت زمان استخراج ۴۸ ساعت بود. پس از استخراج، درصد و بازده کیتوسان واکنش پیوند خوردن (GE%, G%) طبق روابط زیر محاسبه می‌شود. لازم به توضیح است که کلیه آزمون‌ها در فشار اتمسفری و دمای 40°C انجام شده است.

$$G\% = \left(\frac{Wg - W0}{W0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$GE\% = \left(\frac{Wg - W0}{Wm} \right) \times 100\% \quad (2)$$

برای انجام آزمون تورم، نمونه‌ها برای مدت یک هفته داخل آب مقطر در دمای 40°C قرار گرفتند. پس از آن سطح هیدروژل‌ها به منظور جذب آب‌های سطحی خشک شده و میزان تورم طبق رابطه ۳ محاسبه می‌گردد. البته در پژوهش‌های پیشین مشخص شده که در صورت بالاتر رفتن مقدار اتصالات عرضی از مقدار بحرانی، نتایج حالت عکس به خود گرفته و جذب آب توسط هیدروژل کاهش می‌یابد که این پژوهش در آن محدوده انجام نشده است [۱۱].

$$\text{Swelling Ratio} = \frac{Ws}{Wd} \quad (3)$$

در تهیه نمونه‌ها به روش تابشی از دستگاه تولید کننده امواج تابشی UV Crosslinker مدل CL-1000M با طول موج 302 nm استفاده گردید. همچنین گرانیوی سنج مورد استفاده در آزمایش از نوع دوار مدل V.G 35A است. این دستگاه دارای شش سرعت ۳، ۶، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۶۰۰ دور در دقیقه است که علاوه بر گرانیوی گل حفاری، نقطه واروی و قدرت ژله‌ای شدن را نیز تعیین می‌کند. با توجه به سرعت‌های مذکور، زاویه انحراف θ اندازه‌گیری شده و با استفاده از روابط زیر خواص رئولوژی مورد نظر محاسبه می‌شود:

$$\text{ویسکوزیته ظاهری} = (cp) = 0.5 \times \theta_{300} \quad (4)$$

$$\text{ویسکوزیته پلاستیکی} = (p) = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (5)$$

$$\text{نقطه واروی} = \left(\frac{1bf}{100ft^2} \right) = \theta_{300} - PV \quad (6)$$

$$\text{تنش برشی} = 1.067 \times \theta\omega \quad (7)$$

$$\text{نرخ برش} = 1.703 \times \theta\omega \quad (8)$$

$$\text{ویسکوزیته موثر} = \frac{300 \times \theta\omega}{\omega} \quad (9)$$

در بحث ارزیابی خواص گل حفاری از دو روش اختلاط

آماده‌سازی نمونه‌های هیدروژل به روش حرارتی

در این روش ابتدا 0.5 gr کیتوسان در 25 cc استیک اسید 5% حل می‌شود. محلول به دست آمده باید به خوبی توسط همزن تحت تزریق گاز بی‌اثر مخلوط شود تا کیتوسان به‌طور کامل در اسید استیک حل گردد و اکسیژن موجود از محیط خارج شود. سپس مونومر N-ایزوپروپیل اکریل آمید به محلول به دست آمده اضافه می‌گردد و مجدداً حدود 15 الی 30 min عمل هم‌زدن و تزریق گاز بی‌اثر ادامه می‌یابد. با اطمینان از یکنواخت بودن محلول، شبکه‌ساز و آغازگر طبق جدول ۳ به محلول اضافه می‌شود. دمای محلول برای انجام واکنش حدود 60°C ثابت نگه داشته می‌شود.

جدول ۳- شرایط مختلف برای تهیه هیدروژل به طریق حرارتی (مقدار کیتوسان نیم گرم است)

نمونه‌ها	دما	MBA (g/5ml)	فرمالدئید (ml)	KPS (g)
H ₁	۶۰	۰	۰/۲	۰/۰۱
H ₂	۶۰	۰	۲	۰/۱
H ₃	۶۰	۰	۲	۰/۱
H ₄	۶۰	۰	۱/۵	۰/۱
H ₅	۶۰	۰	۳	۰/۱
H ₆	۶۰	۰/۱	۰	۰/۱

آماده‌سازی نمونه‌های هیدروژل به روش تابشی

تهیه محلول‌های مورد استفاده در این روش مشابه مرحله قبل می‌باشد. با این تفاوت که در این مرحله نیازی به آغازگر و شبکه‌ساز برای انجام واکنش نیست. میزان مواد اضافه شده به محلول و میزان تابش مورد استفاده در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴- شرایط مختلف برای تهیه هیدروژل به طریق تابشی (مقدار کیتوسان نیم گرم است)

نمونه	مقدار تابش (KGy)	Mohr's salt (g)	تزریق نیتروژن
I ₁	۴	۰/۱	+
I ₂	۶	۰/۱	+
I ₃	۸	۰/۱	+
I ₄	۱۰	۰/۱	-
I ₅	۱۲	۰/۱	+
I ₆	۲۵	۰/۱	-

پس از اتمام واکنش به منظور جداکردن حلال و مونومرهایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند و همچنین هموپلیمرها از

حفاری افزوده شود. در آزمایشات مربوط به بررسی تاثیر پلیمر ساخته شده در خواص گل، پلیمر به صورت پودر به آهستگی به گل اضافه شد. باید توجه نمود که هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، سرعت جذب آب توسط پلیمر افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با توجه به نامحلول بودن پلیمر شبکه‌ای در آب، لازم است پلیمر در محلول پراکنده و محلول یکنواخت‌تری حاصل شود.

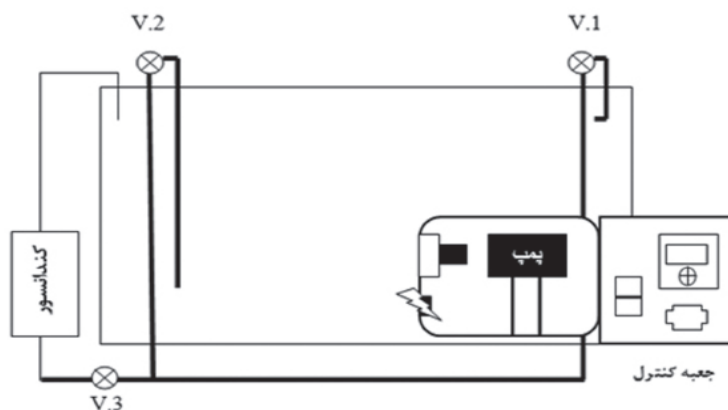
نتایج و بحث

بررسی بازده و میزان شبکه‌ای شدن هیدروژل

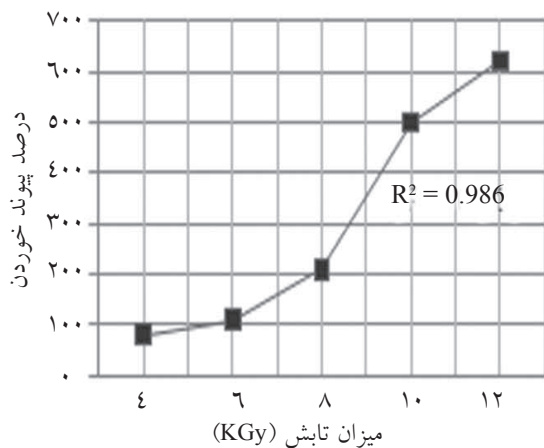
همان گونه که گفته شد یکی از مزیت‌های روش تابشی در این است که نیازی به استفاده از آغازگر و شبکه‌ساز که اغلب سمی هستند، وجود ندارد. در این روش رادیکال‌ها توسط تابش به وجود می‌آیند. میزان تابش‌های استفاده شده به ترتیب ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۲۵ می‌باشد. در شکل ۲- الف ارتباط میزان تابش گاما با بازده گرفت شدن نشان داده شده است. در این آزمایش در تمام نمونه‌ها میزان کیتوسان ۰/۵ gr و مقدار N- ایزوپروپیل اکریل امید ۱ gr بوده است. شکل ۲- ب نیز ارتباط میزان تابش با درصد پیوند خوردن را نشان می‌دهد. مطابق این شکل‌ها، با افزایش میزان تابش، درصد و بازده عمل پیوند خوردن افزایش می‌یابد. افزایش مقدار تابش باعث افزایش مقدار رادیکال‌های تولید شده می‌شود. این رادیکال‌ها که معمولاً روی زنجیرهای پلیمری ایجاد می‌شود، باعث تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیرها و مونومرها و شبکه‌ای شدن آنها می‌گردد [۱۲].

با استفاده از همزن الکتریسیته مدل Hamilton Beach و دستگاه گردش گل ساخته شده در یکی از مراکز پژوهشی ایران استفاده گردید. در دستگاه گردش گل، گل از مخزن توسط پمپ با دبی بین ۱/۳-۸۰ lit/min به سوی لوله‌های خروجی فرستاده می‌شود و از آنجا با شدت زیادی از نازل‌های تعبیه شده، خارج می‌گردد. سپس در دستگاه با سرعت کمتری حرکت کرده و به مخزن پایینی دستگاه ریخته می‌شود و به صورت گردشی مجدداً پمپاژ می‌گردد. در این دستگاه دو مسیر متفاوت ۰/۷۵ اینچی و ۰/۵۰ اینچی با قابلیت نصب نازل‌های متفاوت و توانایی اعمال نیروهای برشی مختلف وجود دارد. آزمایشات انجام گرفته توسط دستگاه گردش گل به دلیل وجود حالت دینامیک قرار گرفتن گل تحت نیروی برشی، حجم بزرگ‌تر نمونه گل و همچنین سهولت نمونه‌گیری نسبت به سیستم همراه با دستگاه همزن، به واقعیت نزدیک‌تر به نظر می‌رسد. شکل ۱ شماتیکی از دستگاه گردش گل مورد استفاده در این مطالعه را به نمایش می‌گذارد.

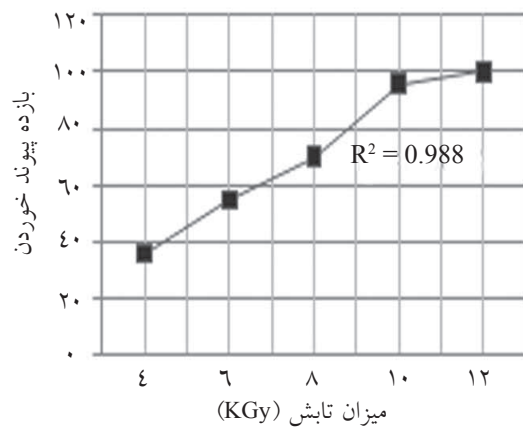
در کلیه آزمایشاتی که از همزن جهت اختلاط گل حفاری استفاده گردید، مقدار ۲۰ gr بتونایت در ۷۰۰ cc آب مقطر به کار رفت. در دستگاه گردش گل نیز ۱ kg بتونایت در ۳۵ lit آب مقطر استفاده گردید. در هر دو دستگاه زمان کافی جهت حصول اطمینان از یکنواختی سیال به سیستم داده شد. باید توجه داشت که اندازه ذرات به عنوان یکی از درجه‌های آزادی می‌تواند بر سیستم مورد مطالعه تأثیرگذار باشد. لذا سعی بر آن شد که اندازه ذرات پودر ژل پلیمری در یک محدوده خاص (بین ۵۰۰-۷۰۰ nm) تهیه و به گل



شکل ۱- شماتیکی از دستگاه گردش گل



ب

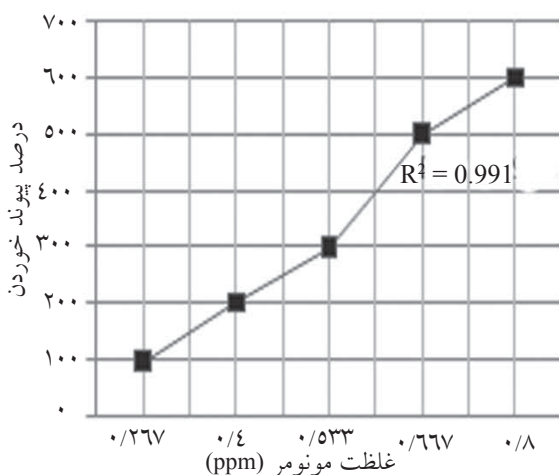


الف

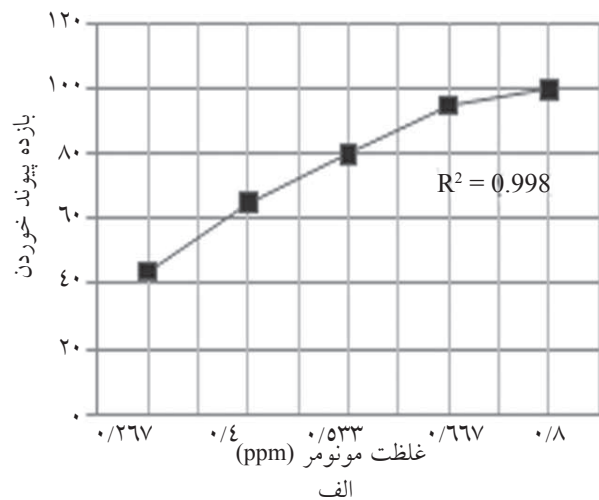
شکل ۲- تغییرات الف) بازده پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن در مقابل میزان تابش

بود و نمونه تولید شده بسیار حالت چسبناکی به خود گرفته بود. در نمونه‌هایی که غلظت مونومر ۰/۸ ppm بود، با توجه به جذب بالای حلالی که این ژل از خود نشان می‌دهد، سیال بسیار غلیظی مانند عسل به دست آمد. همین حالات در هنگام تغییر مقدار تابش نیز قابل مشاهده است. نسبت مونومرها در این حالت نیز ۰/۴ g تا ۱/۲ g می‌باشد و مقدار کیتوسان نیز ثابت در نظر گرفته شده است. همان طوری که مشاهده می‌کنیم با افزایش غلظت مونومر، شاهد تشکیل هیدروژل می‌باشیم. این امر بدان علت است که اکسیژن اثر بازدارنده‌ای بر روی واکنش پیوند دارد و اثر افزایش مقدار تابش را از بین می‌برد. همان طوری که می‌بینیم نتایج با نمودار قبلی تفاوت چندانی ندارد و این به اثر بازدارنده اکسیژن روی واکنش پیوند بر می‌گردد و اکسیژن تقریباً اثر افزایش مقدار تابش را از بین برده است.

در شکل ۳ ارتباط بین غلظت مونومرها با درصد و بازدهی پیوند خوردن به نمایش درآمده است. در این شکل میزان تابش ۸ KGy بوده و مقدار مونومر N- ایزو پروپیل اکریل امید از ۰/۴ gr تا ۱/۲ gr تغییر می‌کند که در شکل برحسب واحد غلظت به نمایش گذاشته شده است. لازم به ذکر است که در تمام نمونه‌های تهیه شده، مقدار کیتوسان ثابت و برابر ۰/۵ gr لحاظ گردیده و عمل تزریق نیتروژن نیز انجام شده است. همان‌طور که مشخص است، در غلظت‌های کم مونومر N- ایزو پروپیل اکریل امید، تقریباً هیچ هیدروژلی تولید نمی‌شود و با افزایش غلظت، شاهد تشکیل هیدروژل هستیم. در نمونه‌ای که غلظت N- ایزو پروپیل اکریل امید ۰/۲۶۷ ppm می‌باشد، تقریباً ژلی تشکیل نشده بود، در حالی که در نمونه‌هایی که مقدار مونومر ۰/۸ ppm بود، تشکیل ژل و شبکه‌ای شدن به حدی روی داد که خارج کردن آن از ظرف آزمایش به سختی امکان‌پذیر

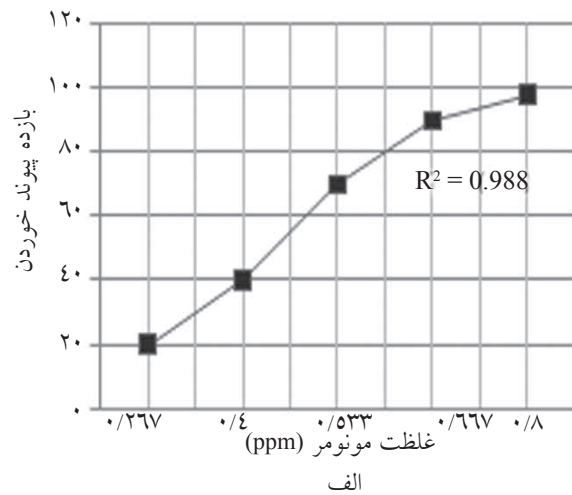
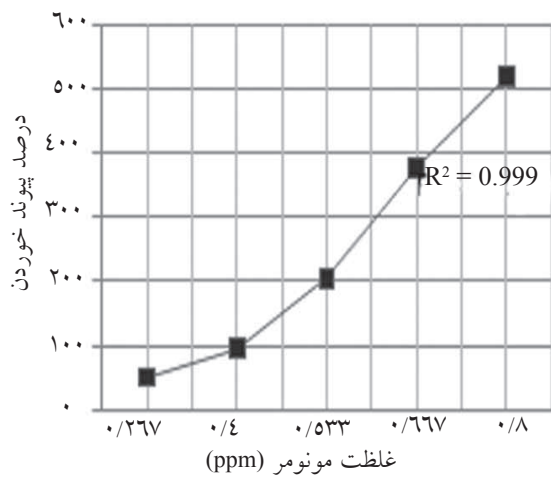


ب



الف

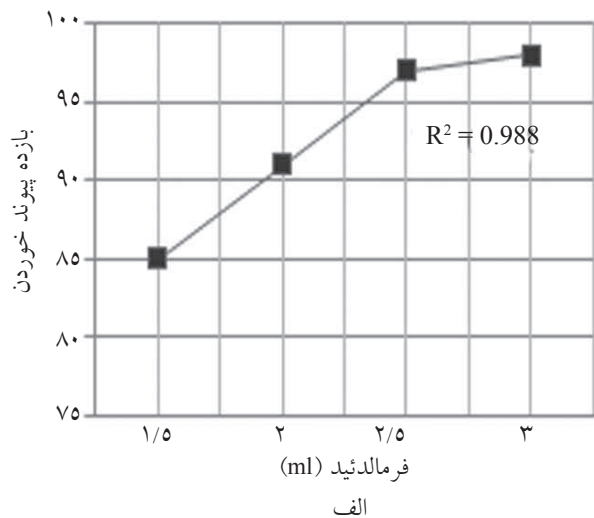
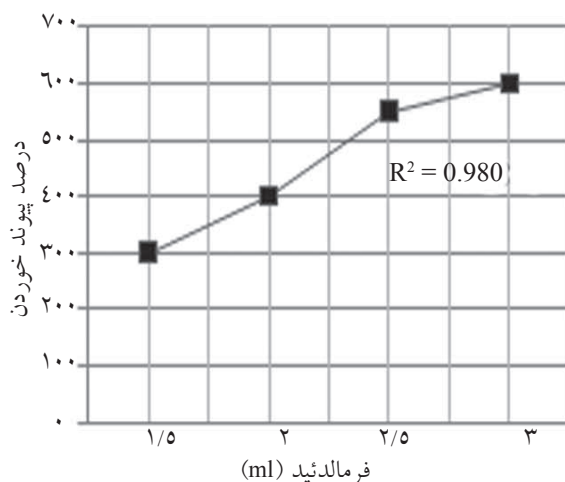
شکل ۳- ارتباط بین الف- بازدهی پیوند خوردن و ب- درصد پیوند خوردن با غلظت مونومر در نمونه‌های ساخته شده تحت تزریق گاز نیتروژن



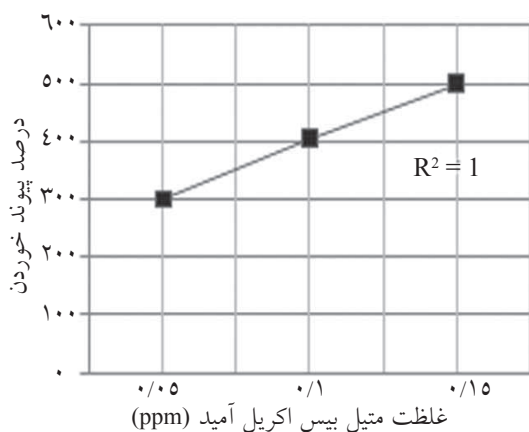
شکل ۴- ارتباط بین الف) بازده پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن با غلظت مونومر در نمونه‌های ساخته شده بدون تزریق گاز نیتروژن

دیگر رادیکال‌ها نیز وجود دارد. فرمالدئید دارای یک پیوند دوگانه است که در این واکنش، این پیوند دوگانه شکسته می‌شود و با گروه‌های NH موجود در محیط یک پل بین دو زنجیره مختلف ایجاد نموده و باعث تشکیل شبکه می‌شود. شبکه‌ساز متیل بیس آکریل امید در دو انتهای خود دارای پیوند دوگانه است که این دو پیوند نیز باز شده و بین زنجیره‌های پلیمری قرار گرفته و تولید شبکه می‌نماید. مطابق شکل‌های ۵ و ۶، افزایش مقدار شبکه‌ساز، درصد و میزان پیوند خوردن را افزایش می‌دهد، ولی این افزایش مانند تأثیر مقدار تابش شیب زیادی ندارد.

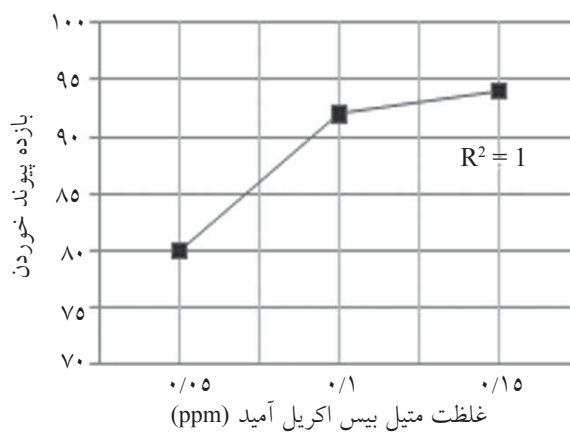
در این قسمت به بررسی دو پارامتر درصد و بازده پیوند خوردن ($G\%$ ، $GE\%$) در نمونه‌های حرارتی می‌پردازیم. مکانیسمی که در این حالت پیشنهاد شده به این صورت است که ابتدا در اثر حرارت، آغازگر پتاسیم پرسولفات وارد واکنش می‌شود. آغازگر مذکور در اثر حرارت به رادیکال سولفات آنیونی تبدیل می‌گردد. این رادیکال‌ها به گروه هیدروکسیل کیتوسان حمله کرده و با جدا کردن یک هیدروژن از آن، یک رادیکال الکوکسی^۱ ایجاد می‌کنند. این رادیکال‌ها نیز به مونومرهای آکریل امید یا کیتوسان حمله کرده و یک ماکرورادیکال تشکیل می‌دهند. باید توجه داشت که امکان حمله رادیکال‌های تشکیل شده به



شکل ۵- ارتباط بین الف) بازده پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن با مقدار فرمالدئید



ب

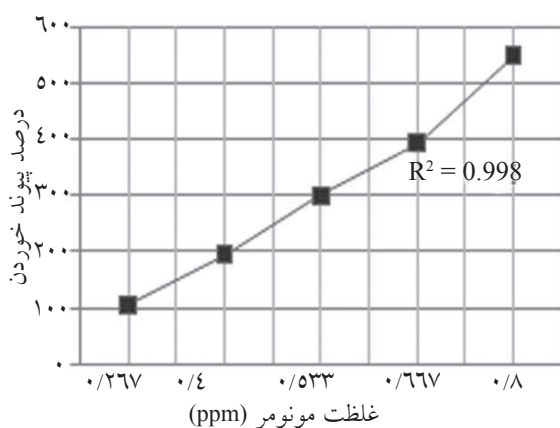


الف

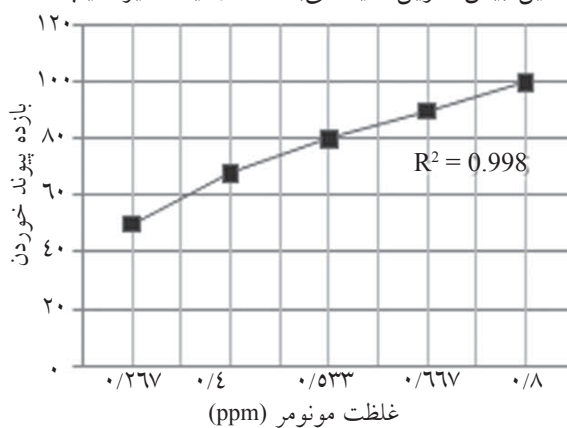
شکل ۶- ارتباط بین الف) بازده پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن با مقدار متیل بیس اکریل آمید

نسبت به حالت تابشی کمتر است. شاید دلیل اصلی این است که حین انجام واکنش، مونومرها نسبت به روش تابشی به اندازه کافی در اختیار رادیکالها قرار نگرفته است.

در شکل های ۷ و ۸ اثر افزایش غلظت مونومر N-ایزو پروپیل اکریل آمید بر بازده و درصد پیوند خوردن مشاهده می شود. در شکل های ۷ و ۸ شبکه ساز به ترتیب، فرمالدئید و متیل بیس اکریل آمید می باشد. در اینجا نیز شیب خط

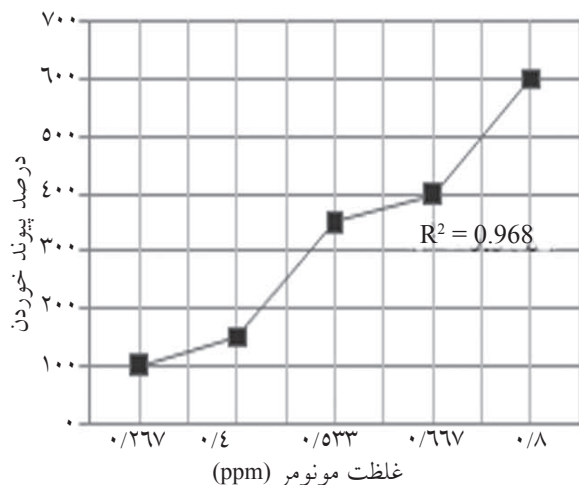


ب

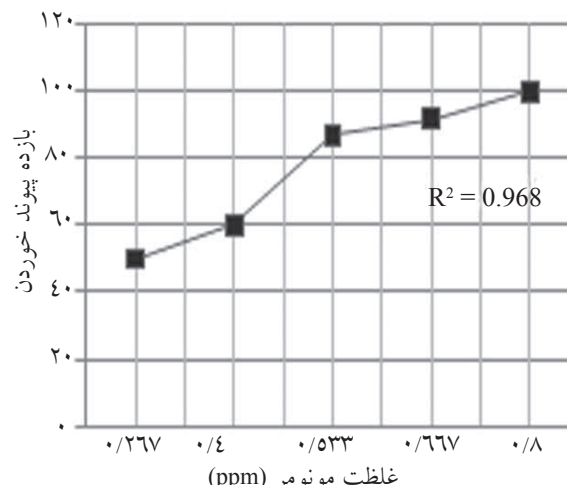


الف

شکل ۷- ارتباط بین الف) بازدهی پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن با غلظت مونومر (شبکه ساز فرمالدئید)



ب



الف

شکل ۸- ارتباط بین الف) بازدهی پیوند خوردن و ب) درصد پیوند خوردن با غلظت مونومر (شبکه ساز متیل بیس اکریل آمید)

است، نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است با افزودن شبکه‌ساز، تأثیر هیدروژل در گل کاهش می‌یابد، در حالی که تنش برشی اندکی افزایش می‌یابد. نکته دیگر تشابه رفتار برای هر دو روش اختلاط می‌باشد. به‌گونه‌ای که تأثیر پارامترهای مختلف در هم‌زن و دستگاه گردش گل بر خواص رئولوژی گل حفاری روند یکسانی را نشان می‌دهد.

جدول ۸ نیز مانند جدول ۷ رابطه بین تنش برشی با نرخ برشی برای نمونه‌های تابشی را به نمایش می‌گذارد. با مراجعه به جدول ۸ مشخص می‌شود که در نمونه‌های تابشی با میزان تابش‌های متفاوت، روند تغییرات تنش برشی بر حسب نرخ برش یکسان است. نتایج نشان می‌دهد که در دستگاه گردش گل تنش برشی نمونه $I_6-30 \text{ ppm}$ با شیب بیشتری افزایش می‌یابد که دلیل این امر تأثیر میزان تابش بالا برای این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌های تابشی می‌باشد. با توجه به جداول ۷ و ۸ مشاهده می‌کنیم که با افزایش شبکه‌ساز در نمونه‌های حرارتی و افزایش میزان تابش در نمونه‌های تابشی، اعمال تنش برشی از سوی دستگاه اختلاط محسوس‌تر می‌شود که این روند در نمونه‌های حرارتی به دلیل حساسیت بالای نمونه نسبت به تنش‌های مکانیکی و استحکام کمتر آنها بیشتر می‌باشد.

شکل‌های ۹ تا ۱۲ تأثیر غلظت هیدروژل تابشی و حرارتی بر گرانشی موثر گل در دو حالت اختلاط هم‌زن و دستگاه گردش گل را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل‌ها، همان‌گونه که از رفتار تنش برشی آنها نیز آشکار بود، در غلظت‌های پایین، هیدروژل اثر چندانی بر گرانشی گل ندارد ولی در غلظت‌های بالا تأثیر خود را نشان می‌دهد. در نتیجه می‌توان گفت که غلظت‌های پایین هیدروژل در گل حفاری جهت بهبود خواص رئولوژی آن تأثیر چندانی نخواهد داشت. با توجه به کارهای پیشین، استفاده از پلیمرهای خطی زانتان^۱ و کربوکسی متیل سلولز^۲ در غلظت‌های پایین ترجیح داده می‌شود.

با مقایسه شکل‌های تأثیر غلظت هیدروژل ساخته شده به روش حرارتی نسبت به شکل‌های مربوط به هیدروژل تابشی می‌توان گفت که اثر نمونه‌های تابشی خیلی بیشتر از نمونه‌های حرارتی می‌باشد.

تأثیر هیدروژل ساخته شده بر گل پایه بنتونایتی

یکی از پارامترهایی که بر خواص گل می‌تواند موثر باشد، زمان اختلاط گل در دو دستگاه هم‌زن و گردش گل است. اثرات زمان اختلاط گل در دستگاه‌های هم‌زن و گردش گل بر خواص رئولوژی آن به ترتیب در جداول ۵ و ۶ قابل مشاهده است. همان‌طور که از جدول ۵ پیداست با افزایش زمان اختلاط، تا 40 min ویسکوزیته ظاهری و نقطه واروی افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند در حالی که ویسکوزیته پلاستیکی تا 30 min ثابت می‌ماند. سپس با زمان اختلاط شروع به افزایش می‌کند. با توجه به جدول ۶ مربوط به دستگاه گردش گل، میزان تغییر ویسکوزیته پلاستیکی با افزایش زمان اختلاط 20% می‌باشد که این افزایش در مقابل افزایش دو خاصیت ویسکوزیته ظاهری و نقطه واروی به مقدار کمتری خواهد بود. افزایش برای دو خاصیت ویسکوزیته ظاهری و نقطه واروی به صورت واضح مشخص است.

جدول ۵- اثر زمان اختلاط بر خواص رئولوژی گل پایه بنتونایتی در هم‌زن

زمان (دقیقه)	ویسکوزیته ظاهری (cp)	ویسکوزیته پلاستیکی (cp)	نقطه واروی ($\text{lb}/100\text{ft}^2$)
۱۰	۶	۳	۶
۲۰	۶/۹	۳	۷/۱
۳۰	۶/۸	۳/۱	۸
۴۰	۷/۸	۳/۵	۸/۶
۵۰	۷/۷	۳/۶	۶

جدول ۶- اثر زمان اختلاط بر خواص رئولوژی گل پایه بنتونایتی در دستگاه گردش گل

زمان (دقیقه)	ویسکوزیته ظاهری (cp)	ویسکوزیته پلاستیکی (cp)	نقطه واروی ($\text{lb}/100\text{ft}^2$)
۶۰	۵	۲/۵	۵
۸۰	۵/۵	۲/۵	۶
۱۲۰	۶/۱۵	۳	۶/۶
۱۶۰	۶/۳۵	۳	۷/۳
۲۰۰	۶/۹۵	۳	۷/۷

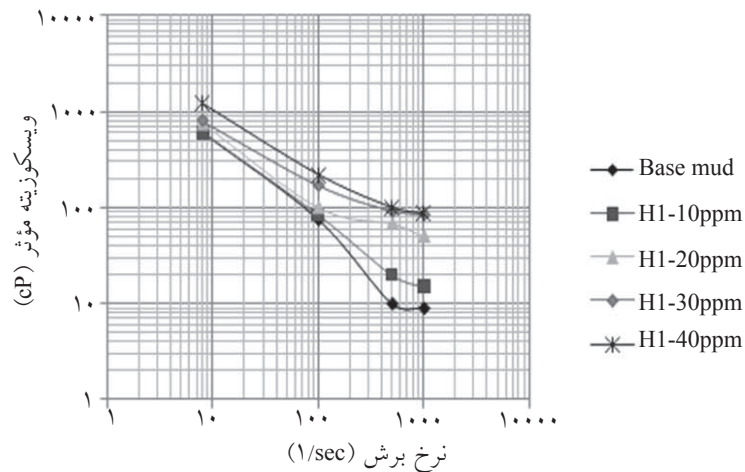
جدول ۷ رابطه تنش برشی با نرخ برشی نمونه‌های حرارتی که ترکیبات آنها بیشتر آورده شد، را در دو دستگاه هم‌زن و گردش گل که برای مخلوط شدن اجزای گل استفاده شده

جدول ۷- تنش برشی - نرخ برشی برای نمونه‌های حرارتی افزوده شده به گل حفاری در همزن و دستگاه گردش گل

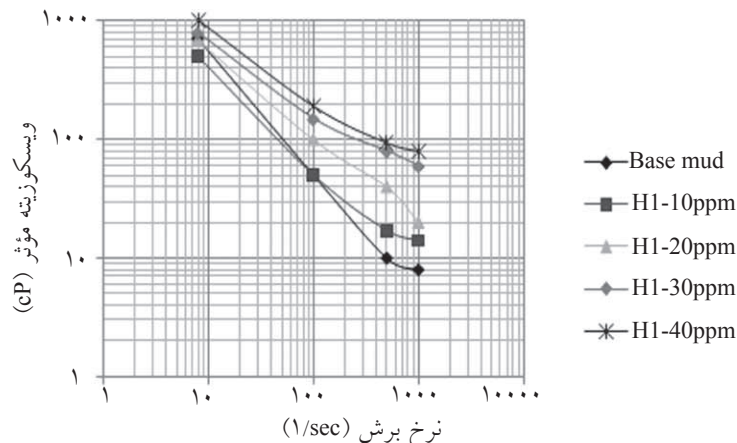
تنش برشی (lb/100ft ²)								
H ₃ -۳۰ppm		H ₂ -۳۰ppm		H ₁ -۳۰ppm		گل پایه		نرخ برش (1/sec)
همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	
۶۰	۴	۳۰	۱۰	۱۲	۹	۹	۸	۸
۸۵	۷	۱۵	۲۲	۲۰	۲۰	۱۱	۸/۵	۱۰۰
۹۰	۹/۵	۴۰	۵۵	۲۰	۴۵	۱۴	۹	۵۰۰
۱۰۰	۱۱	۵۲	۶۳	۵۰	۵۷	۲۰	۱۱	۱۰۰۰

جدول ۸- تنش برشی - نرخ برشی برای نمونه‌های تابشی افزوده شده به گل حفاری در همزن و دستگاه گردش گل

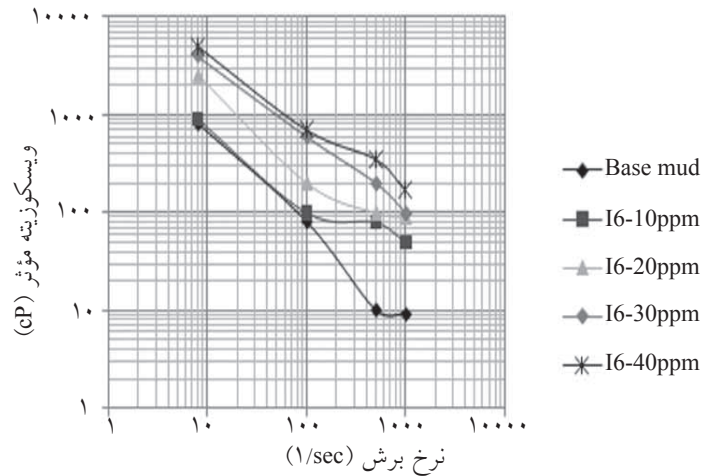
تنش برشی (lb/100ft ²)								
I ₆ -۳۰ppm		I ₂ -۳۰ppm		I ₁ -۳۰ppm		گل پایه		نرخ برش (1/sec)
همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	همزن	گردش گل	
۹	۵۰	۹/۵	۶	۷	۵	۸	۸	۸
۱۷	۵۹	۲۰	۱۰	۱۰	۹	۸	۸/۵	۱۰۰
۲۶	۷۰	۲۴	۳۰	۱۰	۱۰	۹/۵	۹	۵۰۰
۳۸	۹۴	۳۰	۳۷	۲۵	۲۰	۱۹/۵	۱۷/۵	۱۰۰۰



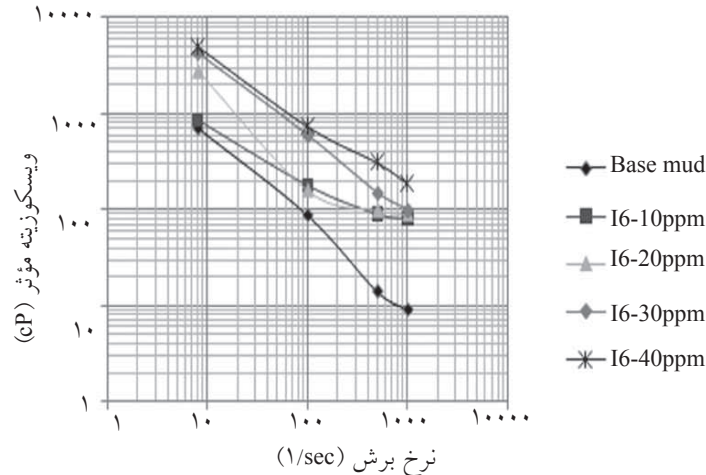
شکل ۹- تأثیر غلظت هیدروژل حرارتی بر گرانیوی موثر گل در همزن



شکل ۱۰- تأثیر غلظت هیدروژل حرارتی بر روی گرانیوی موثر گل در دستگاه گردش گل



شکل ۱۱- تأثیر غلظت هیدروژل تابشی بر روی گرانروی موثر گل در همزن



شکل ۱۲- تأثیر غلظت هیدروژل تابشی بر روی گرانروی موثر گل در دستگاه گردش گل

به طوری که با افزایش غلظت در نمونه تابشی، افزایش بیشتری در نقطه واروی و همچنین ویسکوزیته ظاهری گل حفاری دیده می‌شود. از طرفی به صورت کلی می‌توان بیان کرد که در این مورد نیز در غلظت‌های بالا تأثیر هیدروژل در خاصیت‌های مورد بررسی بیشتر می‌باشد.

جدول ۹- تأثیر نمونه‌های تهیه شده از طریق تابشی بر نقطه واروی و ویسکوزیته ظاهری گل حفاری

غلظت			نمونه	خواص مورد نظر
۲۰	۱۰	۰		
۴۸/۰	۳۰/۰	۲/۵	I_6 (mix)	نقطه واروی
۴۷/۰	۲۸/۰	۵/۰	I_6 (cycle)	
۳۵/۰	۲۴/۰	۷/۰	I_6 (mix)	ویسکوزیته ظاهری
۳۴/۰	۲۶/۰	۶/۰	I_6 (cycle)	

همچنین در مورد هر دو نمونه در دو حالت اختلاط، پدیده نازک شدن لایه سیال در اثر تنش مشاهده می‌شود که بدین معناست که با افزایش شدت نیروی برشی، گرانروی گل کاهش می‌یابد. اصلی‌ترین دلیل این پدیده آن است که در سرعت‌های بالا، پیوندهای بین ذرات پلیمر و رس از هم جدا شده و در آب مقطر پخش می‌گردد که باعث کاهش گرانروی می‌شود.

در جداول ۹ و ۱۰ نقطه واروی و ویسکوزیته ظاهری گل اصلاح شده برای نمونه‌های تهیه شده به روش تابشی و حرارتی ارائه شده است. در این جداول نمادهای $(I_6 \text{ (mix)})$ ، $(I_6 \text{ (cycle)})$ ، $(I_6 \text{ (mix)})$ و $H_1 \text{ (cycle)}$ به ترتیب نمایانگر نمونه‌های تهیه شده به دو روش تابشی و حرارتی در همزن و دستگاه گردش گل می‌باشد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد. تأثیر نمونه‌های تابشی نسبت به نمونه‌های تهیه شده به روش حرارتی بیشتر است.

افزایش می‌یابد. با افزایش بازدهی واکنش، تعداد اتصالات عرضی افزایش یافته و احتمالاً توانایی جذب و نگهداری در نمونه آب بیشتری شود. البته این موضوع فقط در مورد نمونه‌های تابشی صدق می‌کند. چرا که در این حالت میزان اتصالات عرضی هنوز به حدی نرسیده است که از جذب آب جلوگیری کند. افزایش اتصالات عرضی باعث افزایش استحکام هیدروژل و احتمالاً جذب بیشتر آب می‌شود و اگر باز هم میزان تابش افزایش یابد و اتصالات عرضی به مقدار بحرانی برسد، شاهد کاهش میزان جذب با افزایش مقدار تابش در نمونه‌های تابشی خواهیم بود.

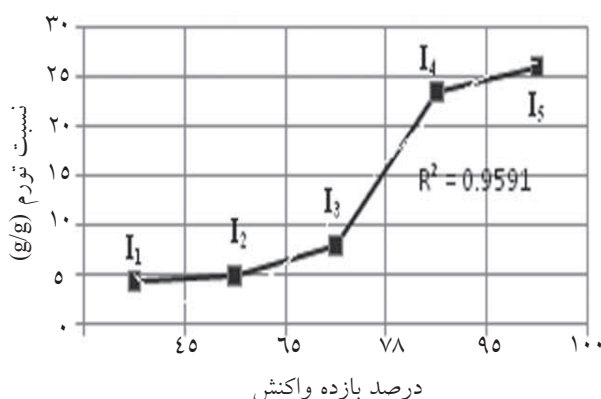
در شکل ۱۴ مقدار تورم و توانایی جذب آب بر حسب مقدار مونومر برای نمونه تهیه شده به روش تابشی رسم شده است. در این حالت نیز با افزایش مقدار مونومر N-ایزوپروپیل اکریل آمید، مقدار تورم افزایش یافته است. همان‌گونه که قبلاً نیز گفته شد، با افزایش غلظت مونومر، میزان بازدهی عمل پیوند خوردن افزایش می‌یابد و رفتار به نمایش گذاشته شده با اطلاعات قبلی کاملاً هم‌خوانی دارد. همان‌طور که در این شکل مشهود است، توانایی جذب آب توسط این هیدروژل بالا است و در مواردی قادر است تا بیست برابر وزن خود آب جذب کند.

در مرحله بعدی به بررسی تست تورم روی نمونه‌های H_1 تا H_5 می‌پردازیم. در شکل ۱۵ درجه تورم بر حسب مقدار شبکه‌ساز ترسیم شده است. با توجه به رفتار نشان داده شده در شکل ۱۴، با افزایش مقدار هر دو شبکه‌ساز استفاده شده، درجه تورم کاهش پیدا می‌کند که ممکن است دلیل آن افزایش بیش از حد اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری باشد.

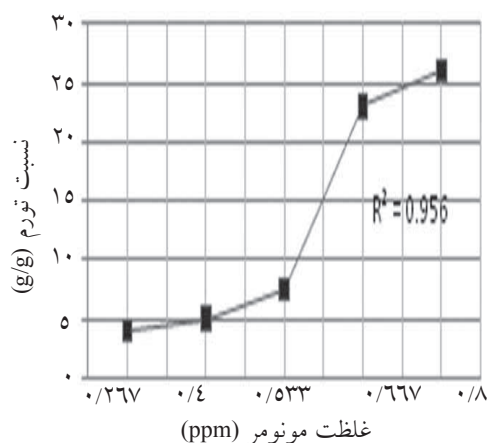
جدول ۱۰- تأثیر نمونه‌های تهیه شده از طریق حرارتی بر نقطه واروی و ویسکوزیته ظاهری گل حفاری

غلظت			نمونه	خواص مورد نظر
۲۰	۱۰	۰		
۲۷/۱	۱۵/۵	۷/۵	$H_1(\text{mix})$	نقطه واروی
۲۶/۳	۱۲/۱	۵/۰	$H_1(\text{cycle})$	
۲۲/۰	۱۱/۱	۷/۰	$H_1(\text{mix})$	ویسکوزیته ظاهری
۲۴/۲	۱۰/۰	۶/۰	$H_1(\text{cycle})$	

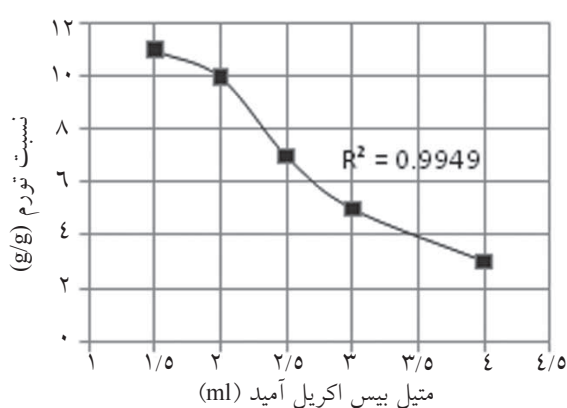
با توجه به جداول ۹ و ۱۰ می‌توان گفت که با افزایش غلظت پلیمر، شاهد افزایش جامدات در گل و افزایش نیروی الکتروشمیایی هستیم که باعث بالا رفتن نقطه واروی می‌شود. در مورد این خاصیت به دلیل بزرگ‌تر بودن ذرات هنگام افزودن هیدروژل حرارتی و کمتر بودن تعداد ذرات، با کاهش سطح مخصوص، خاصیت لخته شدن نیز افزایش می‌یابد و نقطه واروی نسبت به پلیمرهای خطی بالاتر می‌رود. در مورد هیدروژل‌های تابشی، جذب بالای آب و غلیظ شدن سیال همچنان اثر غالب را دارد و در بالاترین رتبه قرار می‌گیرد. در سیستم گردش گل نیز به دلیل وجود نازل‌ها از پدیده لخته شدن جلوگیری می‌شود و نقطه واروی نسبت به حالت اختلاط به کمک همزن کمتر می‌باشد. بعد از انجام عمل استخراج و خالص‌سازی نمونه‌ها، آزمایش تورم انجام گرفت. در شکل ۱۳ ارتباط میان درجه تورم و بازدهی واکنش برای نمونه‌های I_1 تا I_5 به نمایش درآمده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است هر چه بازدهی واکنش بالاتر می‌رود، نسبت تورم نیز افزایش می‌یابد و در بازدهی‌های بالا، مقدار تورم به صورت نمایی



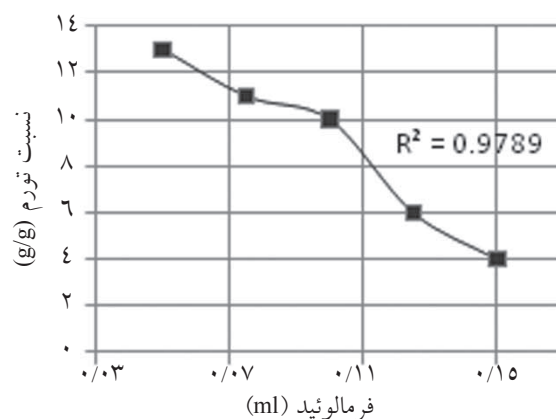
شکل ۱۳- ارتباط میان درجه تورم و بازدهی واکنش برای نمونه‌های حاصل شده به روش تابشی



شکل ۱۴- میزان تورم و توانایی جذب آب برحسب غلظت مونومر برای نمونه تهیه شده به روش تابشی



ب

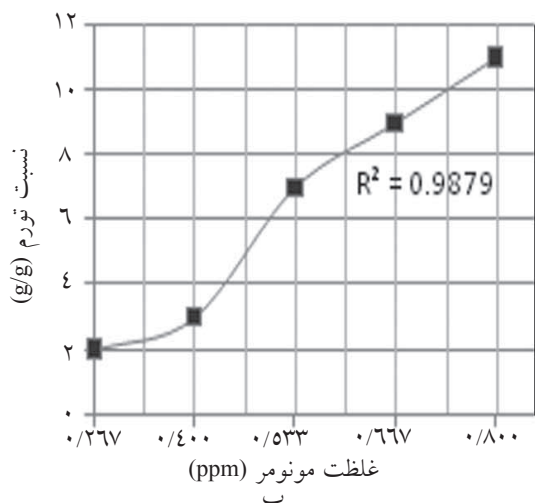


الف

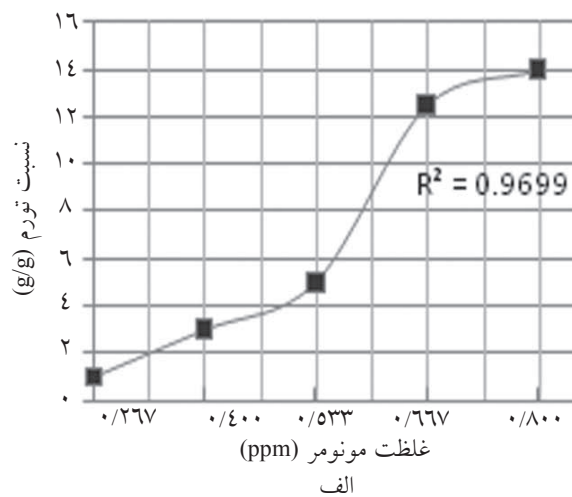
شکل ۱۵- تغییرات درجه تورم برحسب الف) مقدار فرمالدئید و ب) مقدار MBA برای نمونه تهیه شده به روش حرارتی

که میزان تورم در نمونه‌های تهیه شده به روش تابشی چندین برابر بیشتر از میزان تورم در نمونه‌های ساخته شده به روش حرارتی می‌باشد.

در شکل ۱۶ میزان تورم برحسب غلظت مونومر N-ایزوپروپیل اکریل آمید برای شبکه‌سازهای فرمالدئید و MBA رسم گردیده است. با مقایسه شکل‌های ۱۴ و ۱۶ مشخص است



ب



الف

شکل ۱۶- تغییرات درجه تورم برحسب غلظت مونومر با الف) شبکه‌ساز فرمالدئید و ب) شبکه‌ساز MBA برای نمونه تهیه شده به روش حرارتی

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، هیدروژل بر پایه کیتوسان N- ایزوپروپیل اکریل آمید به دو روش حرارتی و تابشی به منظور ساخت یک ماده افزودنی با هدف بهبود خواص رئولوژی گل حفاری تهیه گردید. می‌توان گفت روش تابشی روش ساده‌تری می‌باشد و تنها پارامتر تابش تأثیرگذار است که کنترل آن بسیار ساده‌تر می‌باشد. نکته دیگر آن است که نمونه‌های تولید شده از طریق تابش مقدار توانایی جذب آب بالاتری دارند که احتمالاً درصد پایین شبکه‌ای شدن آنها مهم‌ترین دلیل می‌باشد. در ادامه باید متذکر شد که روش تابشی دارای معایبی نسبت به روش حرارتی می‌باشد که از جمله آنها می‌توان به مقرون به صرفه نبودن این روش در استفاده صنعتی آن و همچنین زمان واکنش اشاره کرد. به طوری که برای رسیدن به مقدار تابش به حدود ۱۰ Kgy، زمانی حدود ۶ الی ۸ ساعت نیاز می‌باشد در حالی که برای تولید نمونه‌های حرارتی حداکثر ۱ الی ۲ ساعت زمان صرف می‌شود. با در نظر گرفتن شرایطی که در این تحقیق بر سیستم‌های واکنش حاکم بود، می‌توان گفت که در نمونه‌های تابشی میزان تورم و بازدهی عمل پیوند خوردن بیشتر می‌باشد. با توجه به اینکه با افزایش اتصالات

عرضی میزان تورم کاهش می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار اتصال عرضی در نمونه‌های حرارتی بیشتر است.

علائم و نشانه‌ها

G : بازده پیوند خوردن

$GE\%$: درصد پیوند خوردن

H_i : نمونه تهیه شده به روش حرارتی

I_i : نمونه تهیه شده به روش تابشی

(PV) : ویسکوزیته پلاستیکی (cP)

(SS) : تنش برشی ($lb/100ft^2$)

(SR) : نرخ برش (1/ sec)

W_0 : وزن کیتوسان (Kg)

W_d : وزن هیدروژل خشک (Kg)

W_g : وزن نمونه استخراج شده پس از گرفت شدن (Kg)

W_m : وزن مونومر (Kg)

W_s : وزن هیدروژل متورم شده (Kg)

$Yield Point$: نقطه واروی ($lb/100ft^2$)

$\theta_{300}, \theta_{600}$: به ترتیب زاویه انحراف در سرعت‌های ۳۰۰ و

۶۰۰ دور بر دقیقه

θ_{max} : بیشینه انحراف پس از زمان مورد نیاز

منابع

- [1] Kim B.C., Spinks G., Too C.O., Wallace G.G. & Bae Y.H., "Preparation and characterisation of processable conducting polymer-hydrogel composites", *Reactive & Functional Polymers J.*, 44, 2000, pp. 31-40.
- [2] Xuequan L., Maolin Zh., Jiuqiang L. & Hongfei H., "Radiation preparation and thermo-response swelling of interpenetrating polymer network hydrogel composed of PNIPAAm and PMMA", *Radiation Physics and Chemistry* 57, 2000, pp. 477-480.
- [3] Nam K., Watanabe J. & Ishihara K., "The characteristics of spontaneously forming physically cross-linked hydrogels composed of two water-soluble phospholipid polymers for oral drug delivery carrier I: hydrogel dissolution and insulin release under neutral pH condition", *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 23, 2004, pp. 261-270.
- [4] Menezes R.R., Marques L.N., Campos L.A., Ferreira H.S., Santana L.N.L. & Neves G.A., "Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids", *Applied Clay Science* 49, 2010, pp. 13-20.
- [5] خراط ر.، وثوقی ص.، احمدی ع.، تبدیل و دگرگونی در حفاری، دانشکده شیمی حفاری، اهواز، ایران ۲۰۰۲.
- [6] Lin M. & Guo T., *Experimental Investigation of Polymers in rheological properties*, *Appl J., Polym.Sci.*, 82, 1515, 2001.
- [7] Bucholz F.L. & Graham A.T., *In modern Superabsorbent polymer Technology*, NewYork, Wiley, 2000.
- [8] Han S., Hwang Y., Woo N. & Kim Y., "Solid-liquid hydrodynamics in a slim hole drilling annulus", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 70, 2010, pp. 308-319.
- [9] Hamed S.B. & Belhadri M., "Rheological properties of biopolymers drilling fluids", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 67, 2009, pp. 84-90.
- [10] Wang X., Zhang Y., Lv F., Shen B., Zhang R., Zhou F. & Chu P.K., "Cross-linked polystyrene microspheres as density-reducing agent in drilling fluid", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 78, 2011, pp. 529-533.
- [11] برزگر ش.، پایان نامه کارشناسی ارشد (گرایش آلی)، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۳.
- [12] Peppas N.A. & Mikos A.G., *Preparation method and structure of hydrogel*, *Hydrogels in medicine and pharmacy*, CRC Press, 1986.
- [13] Benchabane A. & Bekkour K., "Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions", *Colloid and Polymer Science* 286, 10, 2008, pp. 1173-1180.
- [14] Chen Z.M., Li S.J., Xue F.F., Sun G.N., Luo C.G., Chen J.F. & Xua Q., "A simple and efficient route to prepare inorganic hollow microspheres using polymer particles as template in supercritical fluids", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 355, 2010, pp. 45-52.
- [15] Yan Q., Bai Y.W., Meng Z. & Yang W.T., "Precipitation polymerization in acetic acid: synthesis of monodisperse cross-linked poly(divinylbenzene) microspheres", *J. Phys. Chem. B.* 112, 2008, pp. 6914-6922.
- [16] Bucholz F.L. & Graham A.T., *In modern superabsorbent polymer Technology*, NewYork, Wiley, 1997.
- [17] وثوقی ص.، خراط ر.، رفتار رئولوژیکی سیالات حفاری، ۳، ۲۰۰۰.
- [18] Kadaster A.G., "Field application of PHPA mud", *SPE* 1953-1.
- [19] Carcio C., Bagshaw R.D., "Description and use of polymers used in drilling", *SPE* 7747, 1978.
- [20] Technical Bulletin, *Kelzan XC polymer for completion and Work over Fluids*, Kelco, Xanco oil field Products, USA, 1964.
- [22] Dorkoosh F.A., Verhoef J.C., Ambagts M.H.C., Rafiee-Tehrani M., Borchard G. & Junginger H.E., "Peroral delivery systems based on superporous hydrogel polymers: release characteristics for the peptide drugs busserelin",

octreotide and insulin, Eur. J. Pharma. Sci. 5, 2002, pp. 433–439.

[23] Zuleger S., Lippold B.C., "Polymer particle erosion controlling drug release I Factors influencing drug release and characterization of the release mechanism", Int. J. Pharm. 217, 2001, pp. 139–152.

[24] Dolz M., Jiménez J., Jesús Hernández M., Delegido J. & Casanovas A., "Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose", Journal of Petroleum Science and Engineering 57, 2007, pp. 294–302.

[25] Besq A., Malfoy C., Pantet A., Monnet P. & Righi D., "Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds", Applied Clay Science 23, 2003, pp. 275–286.

[26] Power D., Zamora M., *Drilling Fluid Yield Stress: Measurement Techniques for Improved Understanding of Critical Drilling Fluid Parameters*, paper AADE-03- NTCE-35 presented at the AADE Technical Conference, Houston, 2003.

[27] Sanchez E., Audibert-Hayet A. & Rousseau L., *Influence of drill-in fluids composition on formation damage*, Paper SPE 82 274 presented at the SPE European Formation Damage, The Netherlands, 2003.

[28] Wanko A. & Bekkour K., *Caractérisation rhéologique demélanges argiles-polymères*, 16ème Congrès Français de Mécanique. Nice, 2003.

[29] Liu Q.Q., Wang L., Xiao A.G., Yu H.J. & Tan Q.H., *A hyper- cross-linked polystyrene with nano-pore structure*, Eur. Polym. J. 44, 2008, pp. 2516–2522.